

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-153881

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 09-318543

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1997

(72)Inventor : SAIKAWA TAKESHI

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrostatic charge image developing toner which shows a high transfer rate, gives a small amt. of waste toner, provides a stable picture quality for a long time, and does not require a complicated device or structure for the image forming device to be used, by externally adding specified two different kinds of fine particles comprising fine particles or aggregates of fine particles having a smaller average particle size than that of the toner.

**SOLUTION:** This electrostatic charge image developing toner contains two different kinds of fine particles A, B externally added. These fine particles consist of particles or aggregates of particles having a smaller average particle size than the particle size of the toner and satisfy the relation of  $SA \geq 120$ ,  $SB \leq 110$ ,  $\overline{QA} \leq \overline{Q1} \leq \overline{QB}$ , wherein SA, SB are sphericity of the fine particles A, B, respectively, QA, QB are charge amts. of the toner when fine particles A, B are externally added to the toner, Q1 is the charge amt. of the toner before the fine particles A, B are externally added. The sphericity S is defined by  $S = [\pi \times (MXLNG)^2] / [4 \times (AREA)] \times 100$ , wherein MXLING and AREA are the absolute max. length and projected area of particles, respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner for electrostatic-charge image development which comes to \*\* [ B ] A \*\*\*\* which is the floc which mean particle diameter becomes from a particle smaller than a toner or this particle, and are two kinds with which the following conditions are filled of different particles outside.

[Equation 1]  $SA \geq 120$ ,  $SB \leq 110$  |  $QA < Qt < QB$  |  $SA$  : It is  $SB$  whenever [ conglomeration / of Particle A ]. : It is  $QA$  whenever [ conglomeration / of Particle B ]. : The amount of electrifications of the toner when \*\* (ing) Particle A outside to a toner ( $\mu C/g$ )

$Qt$  : the amount of electrifications of the toner before \*\* (ing) Particles A and B outside ( $\mu C/g$ )

$QB$  : the amount of electrifications of the toner when \*\* (ing) Particle B outside to a toner ( $\mu C/g$ )

Here, (S) is defined as follows whenever [ conglomeration ].

[Equation 2]  $S = \{ \text{pix}(\text{MXLNG})^2 \} / \{ 4 \times (\text{AREA}) \} \times 100 \text{MXLNG}$ : A particle is maximum length AREA absolutely. :

Projected area of a particle [claim 2] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by whenever [ hydrophobing / of a particle ] being 60 or more.

[Claim 3] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by whenever [ conglomeration / of a toner ] being 110 or less.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner for electrostatic-charge image development. It is related with the toner for electrostatic-charge image development used for indirect imprint mold recording devices, such as electrophotography record, electrostatic recording, ionography, and magnetic recording, at a detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the importance of fossil resource protection is recognized from a viewpoint of global environment problems, and the utilization cutback of fossil resources, such as plastics, serves as an important problem. Current, the plastics used once are not discarded as dust etc. as part of the cure against a utilization cutback, but reuse to collect is advanced. However, while this view is dramatically important, by the time it reproduces, it will have many problems. For example, they are the problem of judgment, the problem of haulage energy, a recovery dump place, the problem of management, etc. In an indirect imprint mold record technique, the recovery problem of the residual toner produced when it imprints in a record form is equivalent to this. For example, it sets to electrophotography method image formation equipment. The electrification process charged in homogeneity in a latent-image support front face, the exposure process which forms a latent image by exposing the electrified latent-image support front face, An image is formed of the development process which a toner is made to adhere to this electrostatic latent image, and forms a toner image, the imprint process which imprints this toner image to imprint material, the fixation process established in the toner image on this imprint material, and the cleaning process which removes the toner which remained on the latent-image support front face at said imprint process. He presses against a latent-image support front face the rubber blade which has elasticity, or a brush, and is trying to remove and collect the toners which remained at the usual cleaning process here. And the collected toner is stored in the container for recycling, and is discarded periodically. In order to avoid the problem of an abolition toner, it becomes important to lessen the amount of residual toners as much as possible. [0003] On the other hand, the toner image formed on the photo conductor is once imprinted on a medium imprint object as color picture formation equipment using an electrophotography method, and there is a method imprinted and fixed to paper after that. Although it has the features that the simple structure where a jam form tends to remove the paper conveyance system for conveyance of paper with such a simple method can be taken, since an imprint residual toner is generated also on a medium imprint object, the problem of the abolition toner produced by establishing a medium imprint object is not solved. There is a method of impressing alternation imprint electric field as an approach of gathering the imprint effectiveness of a toner, as indicated by the JP,58-88770,A official report and the JP,58-140769,A official report. The semantics of being unable to imprint thoroughly the toner particle which has adhered to image support directly, but gathering imprint effectiveness by such approach although the rate of an imprint of a toner carries out improvement is still inadequate.

[0004] It is important to imprint thoroughly the toner particle which has adhered to gathering imprint effectiveness directly at image support, and, for that purpose, it is effective to lower the adhesion force between a toner and image support. As such an approach, there is the approach of making these particles intervene between a toner and a photo conductor, lowering the adhesion force of a toner and a photo conductor, and raising the imprint effectiveness of a toner by including detachability particles, such as a silica, into a developer, as indicated by for example, a JP,2-1870,A official report, the JP,2-81053,A official report, the JP,2-118671,A official report, the JP,2-118672,A official report, and the JP,2-157766,A official report. By the approach of adding a detachability particle to a developer and raising the imprint nature of a toner, it is required that a toner particle should be covered with a detachability particle to homogeneity. However, in order it is actually difficult to cover all toners with a detachability particle to homogeneity and to recognize existence of a toner inadequate in a coat that there is nothing, it is necessary for those, such as coat

conditions and covering material, to apply an effort great to examination. Moreover, even if all toners are covered with a detachability particle by homogeneity, while receiving various stress, such as churning and thickness regulation, within a development counter, it is that a detachability particle is isolated from a toner.

[0005] Therefore, in order to maintain a condition [ that a detachability particle is covered by the toner at homogeneity ], it will be necessary to examine the development counter which stress does not require. Furthermore, since the detachability of a toner becomes high as problems other than an imprint, it becomes easy to generate a toner cloud in development, and becomes easy to come out of fogging and the dirt inside the plane of a print image. Moreover, while using it for a long time, a detachability particle adheres to a toner front face or a carrier front face, the electrification nature of a developer may fall, or the detachability particles which separated may condense, it may become a massive lump, the fluidity of a developer may fall owing to it, and image nonuniformity may be caused. Moreover, image concentration may be changed because a detachability particle is isolated from a toner and the electrification nature of a developer changes. Many [ the amount of a detachability particle / and ] such phenomena appear notably, when the particle size of a detachability particle is comparatively large. When the amount of the detachability particle in a developer or particle size is large, the detachability particle in a toner image may be in the condition of being visible, and may cause the problem on image quality. Furthermore, since it is rich in a fluidity, as for the toner with which the detachability particle was added so much, when a toner image contacts imprint material at the time of an imprint, a toner image becomes is easy to be disturbed, and it becomes easy to produce the phenomenon of the image turbulence by imprint.

[0006] As opposed to such a problem to JP,9-212010,A By forming a particle layer in the front face of the both sides of image support and a medium imprint object in which the image support in which an electrostatic latent image is formed, or an electrostatic latent image is formed, and forming a toner layer on it As a condition that a touch area with the condition which has an opening between a toner particle, image support, or a medium imprint object or a toner, image support, or a medium imprint object is small Adhesion force with the un-electrostatic Van der Waals force between toner support or a medium imprint object, and a toner etc. is reduced, and the approach of raising the rate of an imprint by this is indicated. A toner can be imprinted efficiently, without causing the problem about the image quality of the image turbulence by electrification maintenance nature degradation of the developer produced in the approach of a publication in JP,2-1870,A, JP,2-81053,A, etc. which are the approach of adding a detachability particle superfluously to a developer which was stated above by this approach, and the high fluidity of a toner. Moreover, in the image formation approach of above-mentioned JP,9-212010,A, cleaning equipment excluding a particle from a support front face is not formed (cleaner loess system), but while the particle layer had been held on image support, it goes into the following image formation process, and from a particle feeder, the particle of extent which fills up the particle imprinted by the record form at the time of an imprint is supplied on image support. Thus, the particle made to adhere can be stopped on image support for a long period of time, consumption of a particle is lessened, and maintaining the toner imprint disposition top effectiveness by using a particle feeder as a cleaner loess system, can be continued. Moreover, since the particle made to adhere on image support by considering as cleaner loess is not forced strongly on image support with a cleaner, worries, such as lowering of the imprint nature by deformation of a particle, property change of the image support by adhesion in the image support of a particle, wear of the image support by the particle, and a blemish, also disappear. Thus, although imprint effectiveness improved considerably by forming the layer of a particle in the front face of image support or a medium imprint object, it was one side, and while printing for a long period of time, the problem that the imprint effectiveness of a toner fell was.

[0007] Moreover, by this approach, the special means for forming a particle layer in the front face of toner image support is needed, and it had the fault which leads to complication of an equipment configuration, and buildup of equipment cost.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention is made in view of the above-mentioned trouble, and is made into the object has few amounts of an abolition toner highly therefore, and the rate of an imprint is for the image quality which carried out rear-spring-supporter stability at the long period of time to offer the toner for electrostatic-charge image development which is obtained and does not need a complicated equipment configuration in the image recording equipment to be used.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem is solved by offering the toner for electrostatic-charge development which comes to \*\* [ B ] A \*\*\*\* which is the floc which mean particle diameter becomes from a particle smaller than a toner or this particle, and are two kinds with which the following conditions are filled of different particles outside.

[Equation 3]  $SA \geq 120, SB \leq 110 | QA < | Qt < | QB | SA : It is SB whenever [ conglomeration / of Particle A ]. : It is QA whenever [ conglomeration / of Particle B ]. : The amount of electrifications of the toner when *(ing) Particle A outside to a toner ( $\mu C/g$ )$

$Qt$  : the amount of electrifications of the toner before \*(ing) Particles A and B outside ( $\mu C/g$ )

$QB$  : the amount of electrifications of the toner when \*(ing) Particle B outside to a toner ( $\mu C/g$ )

Here, (S) is defined as follows whenever [ conglomeration ].

[Equation 4]  $S = \{ \text{pix}(\text{MXLNG})^2 \} / \{ 4x(\text{AREA}) \} \times 100 \text{MXLNG}$ : A particle is maximum length AREA absolutely. : In the projected area and this invention of a particle, it is desirable in the above-mentioned toner that whenever [ hydrophobing / of a particle ] is 60 or more or that whenever [ conglomeration / of a toner ] is 110 or less.

[0010]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in full detail below. It is characterized by this invention \*(ing) two sorts of particles A and B from which whenever [ conglomeration ], and the amount of electrifications differ in a toner outside as mentioned above. It is toner image support (it is hereafter called "image support".) by using two kinds of such particles. The process which develops a toner on a front face (a "development process" is called hereafter.) It can set, the non-static electricity-force produced between image support and a toner, for example, Van der Waals force, can be reduced efficiently, and the rate of an imprint of a stably high toner can be maintained. Two kinds of particles from which whenever [ conglomeration ], and the amount of electrifications differ put two sorts of particles of A and B which fulfill the following conditions.

[0011]

[Equation 5]  $SA \geq 120, SB \leq 110 | QA < | Qt < | QB | SA : It is SB whenever [ conglomeration / of Particle A ]. : It is QA whenever [ conglomeration / of Particle B ]. : The amount of electrifications of the toner when *(ing) Particle A outside to a toner ( $\mu C/g$ )$

$Qt$  : the amount of electrifications of the toner before \*(ing) Particles A and B outside ( $\mu C/g$ )

$QB$  : the amount of electrifications of the toner when \*(ing) Particle B outside to a toner ( $\mu C/g$ )

[Equation 6]  $S = \{ \text{pix}(\text{MXLNG})^2 \} / \{ 4x(\text{AREA}) \} \times 100 \text{MXLNG}$ : A particle is maximum length AREA absolutely. : Projected area of a particle [0012] Whenever [ conglomeration ] approaches a true ball, so that 100 is approached, and it serves as a particle of true spherical voice mostly by 100 thru/or 110. In addition, "the amount of electrifications being the particle of an infinite form at slight lowness" and the particle of Above B are said for the particle of Above A to below as "a particle with the amount of electrifications spherical at slight height." Although "the amount of electrifications is the particle of an infinite form at slight lowness" has small electrostatic force and a touch area is large, since it is easy to receive the mechanical force on the other hand, once being easy to be isolated from a toner particle front face and separating, since the touch area is large, a particle form adheres to an image support front face efficiently in an infinite form. On the other hand, since it is spherical, although "the particle with the amount of electrifications spherical at slight height" has large electrostatic force, and a touch area is small, since it is hard to receive the mechanical force, it is the particle which cannot be easily isolated from a toner particle.

[0013] In this invention, "the amount of electrifications is the particle of an infinite form at slight lowness" by adding to a toner mainly By adding another different particle, i.e., "a particle with the amount of electrifications spherical at slight height", to the condition that the layer of a particle exists on an image support front face in a development process, and a toner The toner particle to which a particle exists also in a toner front face makes stably the condition of existing in an image support front face, and are lowering and the thing which maintains the rate of an imprint of a toner highly stably about the bonding strength of image support and a toner. If the amount of electrifications uses only the particle of an indeterminate mold for a toner low as a particle which \*( outside, although efficiently adhered to an image support front face, the partial ghost by the adhesion unevenness of a particle occurs, and, as for a particle, imprint nature cannot make a high condition stably. Moreover, if the amount of electrifications uses only a spherical high particle as an external additive for toners, like the above, a particle will not be isolated from a toner particle, a particle will not be given to an image support front face, and imprint nature will not improve.

[0014] Thus, in this invention, two kinds of different particles are only \*(ed) outside like the above to a toner. In the equipment which records an image using the toner of this invention since the physical adhesion force between the image support and the toners in a development process can be lowered Though it is not necessary to establish a special particle supply means like the equipment which supplies a particle to an image support front face, and lowers the adhesion force of image support and a toner or and being prepared, the thing of an easy configuration is employable. Moreover, since the rate of an imprint is high, it is not necessary to establish the cleaning means of a residual toner specially.

[0015] The amount of electrifications of the particle in this invention is difficult to measure, since the particle is minute. Therefore, suppose the amount of electrifications that the amount of electrifications of a particle is presumed from

change of the amount of charges of the toner when **\*(ing)** a particle outside to a toner. Specifically prepare the toner which **\*(ed)** the particle outside, and the toner which is not **\*(ing)** outside, and it is made to mix with a carrier, and considers as a developer. Toner concentration (TC:TonerConcentration) in the developer at this time is made into 10 - 20 % of the weight. TC is calculated as follows.

[0016]

[Equation 7]  $TC(\% \text{ of the weight}) = (\text{toner weight}) / ((\text{toner weight}) + (\text{carrier weight})) \times 100$  -- 3g of developers prepared in this way is put into the carboy of the shape of 2 and the shape of a cylinder with a height of 3.5cm of 3cm, in the amplitude of 30cm, and 1 minute, it mixes for 3 minutes at the pace of 30 round trips, and the amount of electrifications of the toner at that time is measured by the blowing off method.

QA : the amount of electrifications of the toner when **\*(ing)** Particle A outside to a toner (muC/g)

Qt : the amount of electrifications of the toner before **\*(ing)** Particles A and B outside (muC/g)

QB : the amount of electrifications of the toner when **\*(ing)** Particle B outside to a toner (muC/g)

Here, if it becomes  $|QA| < |Qt| < |QB|$ , A can be called particle with the low amount of electrifications, and B can be called particle with the high amount of electrifications.

[0017] In this invention, since latent-image formation is performed in the condition of having made the particle adhering to image support, it is not desirable for these particles to have the protection-from-light effectiveness. Although decided from the coating weight and an adhesion condition based on the image quality demanded about the protection-from-light effectiveness of a particle, as for the particle itself, what has the protection-from-light effectiveness low as much as possible is desirable, it is transparence or a thin color as a hue, and, as for particle size, the particle of the particle size below toner particle size is used. It is important for such a particle not to disturb a toner image, since it is mixed with a toner image at adhesion or a toner image and may imprint with a lump toner image, or not to start color nonuniformity, an omission, etc. of a toner image after fixation. By this invention, the particle of the particle size below toner particle size is used at least also from such a thing. When the repeatability of a thin line or a halftone dot is taken into consideration, the smaller one of the particle size of a particle is desirable, and to use a particle with a particle size of 5 micrometers or less is desired. Furthermore, if it becomes the particle to which particle size exceeds 500nm, since it can take immediately even if it is easy to be isolated from a toner and adheres on toner image support, desired effectiveness may not be acquired. Moreover, if particle size becomes the particle of a less than 10nm minor diameter, it is buried with irregularity with a very small toner front face, and the effectiveness of a lump request may not be acquired. It judges synthetically from such a thing and the particle whose mean particle diameter is 10nm or more and 500nm is used in this invention.

[0018] Although the particle from which whenever [ conglomeration ] differs is used in this invention, this invention defines whenever [ conglomeration ] as follows.

[Equation 8]  $S = \{ \text{pix}(\text{MXLNG})^2 / \{ 4 \times (\text{AREA}) \} \} \times 100$  MXLNG: -- a particle -- absolutely -- maximum length AREA : the projected area of a particle -- the numeric value which sampled the toner at random by FE-SEM, analyzed the image information actually with image-analysis equipment (roux ZEKKUSU: product made from NIKORE), and was drawn from the above-mentioned formula is considered as whenever [ conglomeration ].

[0019] Specifically as an ingredient of a particle, organic impalpable powder, such as non-subtlety powder, such as titanium oxide, an alumina, a silica, barium titanate, titanate-acid calcium, strontium titanate, a zinc oxide, magnesium oxide, a zirconium dioxide, a barium sulfate, a barium carbonate, a calcium carbonate, silicon carbide, silicon nitride, chromic oxide, and red ocher, and polyacrylate, polymethacrylate, polymethylmethacrylate, polyethylene, polypropylene, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, is mentioned. When the activity under high humidity is taken into consideration, as for these particles, it is desirable for there to be little hygroscopicity, and especially in the case of the non-subtlety powder which has hygroscopicity, such as titanium oxide, an alumina, and a silica, what performed hydrophobing processing is used. Hydrophobing processing of these inorganic impalpable powder can be performed by making a hydrophobing processing agent and the above-mentioned impalpable powder, such as for example, a dialkyl dihalogen-ized silane, a trialkyl halogenation silane, and an alkyl TORIHAROGEN-ized silane, react under high temperature. [ , such as a silane coupling agent and a dimethyl silicone oil, ] As for the particle made to adhere to these toner front face, it is desirable that whenever [ hydrophobing ] uses the high particle of 60 or more hydrophobicity.

[0020] The definition of whenever [ hydrophobing ] is described. Measurement of whenever [ hydrophobing ] adds 0.2g of particles to 50 cc of water, titrates with a methanol after stirring with a stirrer, and sets a methanol titration value when all particles suspend in a solvent to Tcc. (M) is [Equation 9] whenever [ hydrophobing / at this time ]. It can express with (M)  $= [T / (50 + T)] \times 100$  (vol.%) whenever [ hydrophobing ].

In this invention, two kinds of above-mentioned particles A and B may use the ingredient with which the same



ingredients also differ again. If it is necessary to take into consideration the above-mentioned protection-from-light effectiveness especially on image quality in using these particles, the acrylic impalpable powder of the polyacrylate which was excellent in transparency with organic impalpable powder, polymethacrylate, polymethylmethacrylate, etc. will be desirable. Moreover, with non-subtlety powder, a silica is desirable at the low point of the protection-from-light effectiveness. Moreover, for example, it seems that they become film-like and adhere on image support while these particles are used, adhesion force [ as opposed to / in a lifting or a cone ingredient / as opposed to / naturally / a toner / a lifting or the toner which becomes empty for filming ] also becomes strong about filming of zinc stearate, magnesium stearate, etc. Therefore, the effectiveness of carrying out rear-spring-supporter stability of such filming at a long period of time when the impalpable powder of a lifting or a cone ingredient is made adhering on image support, and gathering the imprint effectiveness of a toner is not acquired.

[0021] in this invention, the ingredient of a particle itself, the particle size of a particle, the configuration of a particle, or the surface treatment, for example, hydrophobing processing etc., of a particle of two kinds of above-mentioned particles, i.e., "the amount of electrifications is the particle of an infinite form at slight lowness" and "the particle with the amount of electrifications spherical at slight height", is various -- \*\* -- it is possible by choosing from a well-known ingredient suitably for it to be obtained easily or to produce easily based on a well-known technique.

[0022] the operating rate of "the amount of electrifications is the particle of an infinite form at slight lowness", and "a particle with the amount of electrifications spherical at slight height" -- as coverage -- 30-70:70:30 -- it is 40-60:60-40 preferably. Moreover, the addition rates of "the amount of electrifications is the particle of an infinite form at slight lowness" and "a particle with the amount of electrifications spherical at slight height" to a toner are 60-100 as coverage, and the range of them is 70-100 preferably. In addition, it asks for coverage as follows. In coverage, about the mean particle diameter of f and a (%) and coloring particle, when the specific gravity of  $\rho_{\text{hot}}$  and a particle is set to  $\rho_{\text{hoa}}$  and  $W_a$  (kg) and coloring particle weight are set [ the mean particle diameter of  $d_t$  (m) and a particle / the specific gravity of  $d_a$  (m) and a coloring particle ] to  $W_t$  (kg) for particle weight, it is [Equation 10]. It asks by count of  $f(\%) = [\sqrt[3]{\frac{d_t \rho_{\text{hot}}}{d_a \rho_{\text{hoa}}}}] \times 100$ .

[0023] Next, a toner is described. the kneading grinding mold toner which kneads a toner ingredient, grinds and comes to classify as a toner -- or the polymerization toner obtained according to a suspension polymerization or an emulsion polymerization using the reactant monomer which has a vinyl group -- or the above-mentioned binder resin and a coloring agent can be dissolved into an organic solvent, and the dissolution suspension toner which it is made to distribute underwater and corns it can be used. It sees from imprint nature and the configuration of these toners has the desirable conglobation toner which can expect the imprint nature in which the direction which is a globular form was more excellent, and comes to carry out hot blast processing of a polymerization toner, a dissolution suspension toner, or the kneading grinding mold toner in the semantics.

[0024] As an index of conglobation, whenever [ conglobation ] was used as well as the particle. The toner was sampled at random by FE-SEM, and the numeric value which carried out image-analysis equipment (roux ZEKKUSU: product made from NIKORE) analysis of the image information, and was drawn from the following formulas was used as whenever [ conglobation ].

[Equation 11]  $S = \{ \text{pix}(\text{MXLNG})^2 / \{4 \times (\text{AREA})\} \} \times 100$  MXLNG: A particle is maximum length AREA absolutely. : It can be said that whenever [ projected-area conglobation / of a particle ] approaches a true ball, so that 100 is approached, and it is the toner of true spherical voice mostly in 100-110. Since the toner of such true spherical voice has few touch areas with a photo conductor or a medium imprint object, the high imprint nature by which whenever [ conglobation ] was stabilized compared with the toner of the usual infinite form before and behind 130 can be obtained. Moreover, although a mechanism is not certain, the isolation nature of a particle has a high direction near a globular form. Therefore, as for the toner of the shape of a true ball of 100-110, as a toner used by this invention, whenever [ conglobation ] is desirable.

[0025] The particle size of a toner particle has big effect on image quality, and an image becomes coarse, so that particle size becomes large. Although a problem does not have practically the toner whose mean particle diameter is about 20 micrometers, either, from the point of the resolution of a thin line, it is desirable that it is a toner with a mean particle diameter of 10 micrometers or less. However, if the diameter of a toner becomes small, the physical adhesion force which acts between a toner and a carrier will become dominant, and development nature will fall. Moreover, if the diameter of a toner becomes small, the problem of handling will arise that it is easy to start condensation of a toner. The toner used by this invention from such a point is desirable, and the mean particle diameter of 5 micrometers or more and a thing 10 micrometers or less are used.

[0026] The following are used as main binder resin for toners. For example, there are a polystyrene and styrene-propylene copolymer, a styrene-butadiene copolymer, a styrene-vinyl chloride copolymer, a styrene-vinyl acetate

copolymer, a styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, polyester resin, polyurethane resin, etc., and a simple substance or two or more binder resin is mixed if needed, and it is used. From the semantics which raises a mold-release characteristic with a roll at the time of heat roll fixation, and prevents toner offset, wax components, such as olefin system independent, such as ethylene and a propylene, or a copolymer, and carnauba wax, may be added. Under the present circumstances, as an addition of a wax component, 0.5 % of the weight or more and 10 % of the weight or less are desirable to a toner. If there are few additions than this, the effectiveness of a wax component will not show up. Moreover, if there are more additions than this, it will become easy to transform a toner with heat, and the image concentration by which the electrification nature of a developer was changed and stabilized will no longer be obtained.

[0027] Moreover, dynamic reinforcement of a toner may be strengthened or the with a weight average molecular weight of 100,000 or more amount polymer of macromolecules and crosslinked polymer may be made to contain from the semantics which heightens the cohesive force of a toner at the time of heat roll fixation, and prevents toner offset. About the amount polymer of these macromolecules, and the content of crosslinked polymer, 60 or less % of the weight is desirable to a toner. If there are more contents than this, at the time of fixation, a toner will not carry out melting fixation good, but poor fixation will pose a problem. About the coloring agent of a toner, carbon black, Nigrosine, a graphite, etc. are used as a black system. as a chromatic color system -- as yellow or the Orange pigment -- C.I. pigment Orange 31, C.I. pigment Orange 43, the C.I. pigment yellow 12, the C.I. pigment yellow 14, the C.I. pigment yellow 17, the C.I. pigment yellow 93, the C.I. pigment yellow 94, the C.I. pigment yellow 138, and C.I. pigment yellow 174 etc. -- it is mentioned. As a magenta or a red pigment, the C.I. pigment red 5, C. I. pigment red 48:1, the C.I. pigment red 53:1, the C.I. pigment red 57:1, and the C.I. pigment red 122, C. I. pigment red 123 and the C.I. pigment red 139, C. -- I. pigment red 144, the C.I. pigment red 149, the C.I. pigment red 166, the C.I. pigment red 177, the C.I. pigment red 178, and C.I. pigment red 222 etc. -- it is mentioned. C.I. pigment Green 7, the C.I. pigment blue 15, the C.I. pigment blue 15:2, the C.I. pigment blue 15:3, and C.I. pigment blue 60 grade are mentioned as a cyan or a Green pigment. In addition, a well-known coloring agent is used suitably.

[0028] Moreover, as for the content of these toner coloring agent, it is desirable that they are 0.5 % of the weight or more and 20 % of the weight or less to a toner. At less than 0.5 % of the weight, image quality with color enhancement that it is not enough and clear is no longer acquired. If 20 % of the weight is exceeded, the concentration unevenness of the image quality depended badly [ distribution of the coloring agent in the inside of a toner ] will arise. Furthermore, in order to give magnetism to a toner, magnetic-substance impalpable powder may be included.

[0029] The toner of this invention is used for a 1 component developer or a two component developer. When using as a two component developer, it is used mixing with a carrier. Although there are a magnetic-substance particle carrier which consists of metal particles, such as iron, a ferrite, and magnetite, and a polymer carrier which comes to mix magnetic-substance impalpable powder to a polymer as a carrier, any may be used in this invention. Generally a polymer carrier can form a magnetic brush with a consistency it is soft and high since magnetization is low compared with a magnetic-substance particle carrier, and can obtain a high-definition image. Moreover, when it adheres on electrostatic latent-image support, a possibility of damaging an electrostatic latent-image support front face also has the advantage of being few. Furthermore, since the specific gravity of a carrier is also small, the mass of a carrier is also small, and in case a developer is mixed within a development counter, there is the advantage in which the stress to a toner can offer the small long developer of a life. On the other hand, although the mass of a carrier is also large, and the stress to a toner becomes large in case a developer is mixed within a development counter since a magnetic-substance particle carrier has the large specific gravity of a carrier, there is an advantage that the standup of electrification of a opposite side developer is early. What is necessary is just to use a carrier properly with the engine performance demanded. About the particle diameter of a carrier, a magnetic brush becomes dense, so that particle diameter is small. If mean particle diameter is set to 60 micrometers or less, the effectiveness will begin to show up. However, if particle diameter from which mean particle diameter is set to less than 35 micrometers becomes a small carrier, since the magnetic restraint of a carrier becomes weaker, carrier adhesion of a up to [ latent-image support ] will occur. 35-micrometer 60 or less micrometers have [ these things to carrier particle diameter ] desirable mean particle diameter. Although it is the amount of charges of the toner when mixing a carrier with a toner and considering as a developer, if the amount of charges is too high, the adhesion force to the carrier of a toner will become high too much, and the phenomenon in which a toner is not developed or it does not imprint shortly occurs. If the amount of charges is too low, the adhesion force to the carrier of a toner becomes weak too much, the toner cloud by the isolation toner will be generated and fogging in a print will pose a problem. If the amount of charges of the toner in a developer is specified from a viewpoint of the development nature of a toner, and imprint nature, it will be desirable 5-50microC/g and that it is in the range of 10-40microC/g preferably in an absolute value.



[0030] Next, the equipment which performs image recording using the toner of this invention is explained. The schematic diagram of an example of such equipment is shown in drawing 1. one in drawing -- an OPC photo conductor (electrostatic latent-image support) and 2 -- an electrification machine and 3 -- an aligner (LED) and 4 -- a development counter and 5 -- a development roll and 6 -- in a cleaner and 9, \*\*\*\*\* and 10 express imprint material carrying-in opening, and 11 expresses [ an imprint pretreatment machine and 7 / an imprint machine and 8 ] an imprint material conveyance member, respectively. The toner of this invention can be equipped with two or more development counters with which colors differ to one photo conductor, can operate this at a time one color, and can be applied also by the system of a color on which it imprints in the sequential record paper and a color is put, and the method imprinted to intermediate field instead of the recording paper. Furthermore, two or more photo conductors are prepared for every color, and also with the so-called tandem system which carries out a sequential imprint, it is the same, development can be repeated on two or more color photo conductor, and it can apply also in the color method which imprints this collectively in the record paper.

[0031] In addition, since a particle will be made to adhere and image formation will be performed on toner image support when performing image formation using the toner of this invention, the rate of an imprint of a toner becomes high, the amount of a residual toner will also decrease in it, and it is not necessary to make compulsory cleaning like the blade cleaning usually used act. Therefore, in order that the once supplied particle may stop on image support for a long time, the maintenance nature of the imprint nature by particle supply increases further. By method which uses a development counter also [ cleaner ], much more such imprint nature maintenance effectiveness increases from the particle grant effectiveness from a development counter being acquired. Although the electrophotography recording method based on the Carlsson process explained the operation, the above is applicable if it is the indirect recording method which imprints on the recording papers, such as a charge loess method and a tooth-back exposure method. On the other hand, it is effective, also when the so-called static electricity \*\*\*\*\*, the so-called ionography method, etc. use a dielectric instead of a photo conductor, and developing direct writing and this and imprinting an electrostatic latent image.

[0032]

[Example] Example which explains an example hereafter The developer was prepared so that it might indicate or less to one, and the image property of the developer which uses the toner of this invention was investigated using the experimental device shown in drawing 1.

30 % of the weight (number average molecular weight: 23,000, weight-average-molecular-weight:98,000, Tg=78 degree C) of <preparation of carrier> styrene-acrylic copolymers, 3 % of the weight (basic carbon black: pH=8.5) of carbon black, and 67 % of the weight (maximum magnetization 80 emu/g, particle size of 0.5 micrometers) of granular magnetite were kneaded, ground and classified, and the carrier with a mean particle diameter of 45 micrometers was produced. The specific gravity of a carrier was 2.2. Mean particle diameter is the value measured by micro truck (Nikkiso Co., Ltd. make). An electrification polarity is straight polarity. The electric resistance value was 1012-ohmcm.

[0033] Kneading grinding of 94 % of the weight (number average molecular weight 4,300, weight average molecular weight 9,800, Tg=58 degree C) of <preparation of toner> polyester and the cyanine blue 4938(formation of great Nissei) 6 % of the weight was carried out, and the coloring particle of 110 cost whenever [ conglobation ] with the mean particle diameter of 7 micrometers by carrying out elevated-temperature hot blast processing after that. Mean particle diameter is the value measured with the Coulter counter (coal tar company make). Next, the silica particle (whenever [ hydrophobing ] 60) and titanium oxide particle of 120 and 110 were arranged whenever [ 50nm / of mean diameters / and conglobation ], and these were made into the particle from which electrification nature differs whenever [ conglobation ], respectively. To the above-mentioned coloring particle, these particles were \*\* (ed) outside and it considered as the toner. The coverage to the coloring particle of a particle may be 80%. About the mean particle diameter of a coloring particle, coverage  $f$  (%) is [Equation 12], when the specific gravity of  $\rho_{\text{hot}}$  and a particle is set to  $\rho_{\text{hot}}$  and  $W_a$  (kg) and coloring particle weight are set [ the mean particle diameter of  $d_t$  (m) and a particle / the specific gravity of  $d_a$  (m) and a coloring particle ] to  $W_t$  (kg) for particle weight. It asks by count of  $f(\%) = \frac{\sqrt[3]{3 \times d_t \rho_{\text{hot}} \times W_a}}{2 \times \sqrt[3]{d_a \rho_{\text{hot}} \times W_t}} \times 100$ . The specific gravity of a coloring particle was [ the specific gravity of 2.2 and a titanium oxide particle of the specific gravity of 1.1 and a silica particle ] 4.5.

[0034] <preparation of a developer> -- the carrier was mixed with these toners and it considered as the sample developer. The toner concentration in the developer at this time (TC:Toner Concentration) was 10 % of the weight. In this way, 3g of prepared developers was put into the carboy of the shape of 2 and the shape of a cylinder with a height of 3.5cm of 3cm, it mixed for 3 minutes at the amplitude of 30cm, and the pace of 30 round trips in 1 minute, and the amount of electrifications of the toner at that time was measured by the blowing off method. In addition, when the coloring particle before \*\* (ing) these particles outside was mixed with the carrier like these toners and the amount of

electrifications was measured, it was -16microC/g. The amount of electrifications of four kinds of particles of whenever [ construction material and conglobation ] different, respectively is shown in a table 1.

[0035] Table 1 [a table 1]

		外添微粒子	
		酸化チタン	シリカ
球形化度	110	-12 $\mu$ C/g =微粒子 A	-20 $\mu$ C/g =微粒子 B
	120	-13 $\mu$ C/g =微粒子 C	-22 $\mu$ C/g =微粒子 D

[0036] It can be said from a table 1 that A, B, C, and D which are four kinds of particles are the following particles. Particle A Whenever [ conglobation ] : 110, the amount of electrifications:low particle B Whenever [ conglobation ] : 110, the amount of electrifications:high particle C Whenever [ conglobation ] : 120, the amount of electrifications:low particle D Whenever [ conglobation ]: The developer of 10 % of the weight of toner concentration which mixed the carrier with the toner into which the combination of the above-mentioned particle was changed to the coloring particle based on 120 and the amount of electrifications:high above-mentioned result performed the continuation print test of 10,000 sheets, and the generating situation of the ghost by the imprint residual toner was investigated. The coverage to the toner of a particle is prepared, respectively so that it may become 80% of both bubble \*\*\*\* 40%.

[0037] The used equipment is the thing of the type shown in drawing 1 , and the detail of experiment conditions is as follows.

(Experiment conditions)

Photo conductor OPC (phi 84)

ROS LED(400dpi)

Process rate 160 mm/S Electrification machine Electrification roll (carbon black distributed process input output equipment ABS)

The outer diameter of 10mm, and resistance 105 Omega-cm Latent-image potential Background = -550v, image section =-150v Development roll Magnet immobilization, sleeve rotary system Magnet flux density =500G (on a sleeve)

Magnet magnetization = 32 pole symmetry magnetization The diameter of a sleeve = phi 25 Sleeve rotational speed = 300 mm/S Spacing of a photo conductor and a development roll 0.5mm Developer \*\*\*\* 0.5mm Development bias DC component =-500V AC component = 1.5 kVp-p (8kHz) corotron imprint Imprint conditions (wire-gage =85micrometer imprint electrical potential difference = a result is shown in a table 2 at +5.0kV or less.)

[0038] Table 2 [a table 2]

	微粒子 A	微粒子 B	微粒子 C	微粒子 D
微粒子 A	△	△	△	△
微粒子 B	—	×	○	×
微粒子 C	—	—	△	×
微粒子 D	—	—	—	×

[0039] Here, the following criteria estimated a ghost's generating degree.

O : with no ghost generating.

\*\*: Although it is satisfactory in first stage, a ghost poses a problem by the passage of time.

x: A ghost occurs notably.

In the globular form, the condition of the particle at this time had the intense isolation from a toner by the particle with the low amount of electrifications, and it became clear the toner by SEM observation that the whole quantity was mostly isolated from the toner front face in a developer by Particle A at about 1000 sheets. Therefore, although high imprint effectiveness is acquired in early stages by Particle A, the adhesion force of the toner itself will be improved by isolation of a particle with time, and imprint effectiveness will fall. By the particles B and D with the high amount of electrifications, isolation of the particle from a toner cannot take place easily. It is especially an infinite form particle, and is remarkable about what has the high amount of electrifications. By these particles B and D, since isolation did not

take place, the particle grant effectiveness to support was not accepted. It turned out that isolation of a particle takes place gently and is excellent in an infinite form by the low particle C of electrification to these at the maintenance nature of the particle grant effectiveness to a photo conductor. However, since the partial ghost according to the adhesion unevenness of the particle on the front face of a photo conductor so then occurred, it was required to make a particle with the high amount of electrifications intermingled so that a particle might always exist also in a toner front face, and it turned out that the imprint effectiveness which was excellent in path Tokiyasu quality combining the particle B with the high amount of electrifications in the globular form to which isolation of the particle from a toner cannot take place easily can be acquired.

[0040] It changed into the coloring particle of the kneading grinding mold used in the example 2 example 1, and experimented by the globular form coloring particle by the dissolution suspension method.

[0041] The polyester resin (Tg=66 degree-C, Tm=105 degree C) 20 section which consists of a <preparation of pigment dispersion liquid> bisphenol A propylene oxide addition product, a bisphenol A ethyleneoxide addition product, and a succinic-acid derivative, the phthalocyanine pigment 20 section, and the ethyl-acetate 200 section were put into the sand mill, the bead after 3-hour distribution was removed, and pigment dispersion liquid were obtained.

[0042] The paraffin wax (HNPO190 by NIPPON SEIRO CO., LTD.) 15 section of the <preparation of wax distribution object> melting point of 89 degrees C, viscosity 15.0mPa.s in 100 degrees C, and acid-number 0.5 mg/g was added in the ethyl acetate of the 85 sections, the proof-pressure container with churning equipment was filled up, and it warmed at 100 degrees C, and after high shearing churning, it cooled and the wax distribution object was obtained.

[0043] Mixed churning of the 28 sections was carried out for the polyester used for the <preparation of coloring particle> pigment dispersion-liquid 15 section, the wax distribution object 10 section, and an ethyl-acetate 10 section pan at the time of pigment dispersion-liquid adjustment, and the oily phase was adjusted. The carboxymethylcellulose sodium (cello gene BS-H Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 2% water solution was made into the aquosity phase. As a distributed stabilizer, carbonic acid calcium (RUMINASU: Maruo Calcium) was added so that it might become an aquosity phase with 5%. The oily phase was put into the aquosity phase, and was agitated and atomized to it, and warming removed the solvent in an oily phase after that. Furthermore, \*\*\*\* and desiccation were performed. The spherical coloring particle with a mean particle diameter of 7.5 micrometers was obtained. Whenever [ conglomeration ] was 103. The difference in imprint nature, i.e., the difference in a ghost's attitude, was investigated on the same conditions as an example 1 to this coloring particle. The result was the same as that of an example 1. However, it is thought that a ghost's generating level is slight compared with an example 1, and the imprint disposition top effectiveness by toner conglomeration came out of it.

[0044]

[Effect of the Invention] Like the above, this invention by having \*\* (ed) two kinds of particles from which whenever [ conglomeration ], and the amount of electrifications differ in a toner outside The condition that the layer of a particle exists on an image support front face in a development process, and the condition that the toner particle to which a particle exists also in a toner front face exists in an image support front face are made stably. The rate of an imprint of a toner can be highly maintained for the bonding strength of image support and a toner on lowering and a stability target, and the amount of a residual toner can be reduced. Moreover, in the equipment which records an image using such a toner, though it is not necessary to establish a special particle supply means or and being prepared like the equipment which supplies a particle to an image support front face, and lowers the adhesion force of image support and a toner, the thing of an easy configuration is employable. Moreover, since the rate of an imprint is high, it is not necessary to establish the cleaning means of a residual toner specially.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

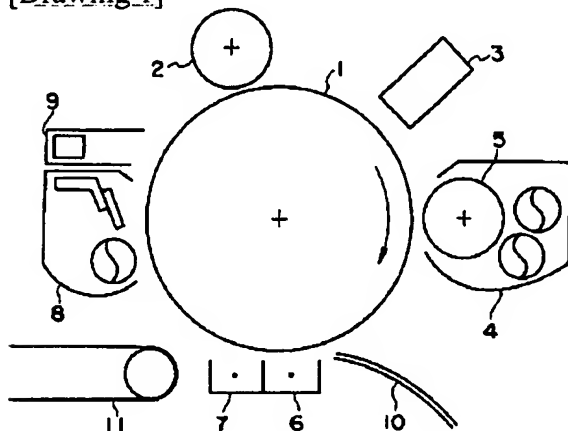
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing\_1]



---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-153881

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 09-318543

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1997

(72)Inventor : SAIKAWA TAKESHI

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrostatic charge image developing toner which shows a high transfer rate, gives a small amt. of waste toner, provides a stable picture quality for a long time, and does not require a complicated device or structure for the image forming device to be used, by externally adding specified two different kinds of fine particles comprising fine particles or aggregates of fine particles having a smaller average particle size than that of the toner.

**SOLUTION:** This electrostatic charge image developing toner contains two different kinds of fine particles A, B externally added. These fine particles consist of particles or aggregates of particles having a smaller average particle size than the particle size of the toner and satisfy the relation of  $SA \geq 120$ ,  $SB \geq 110$ ,

$\frac{QA}{Q1} \geq \frac{QB}{Q1}$ , wherein SA, SB are sphericity of the fine particles A, B, respectively, QA, QB are charge amts. of the toner when fine particles A, B are externally added to the toner, Q1 is the charge amt. of the toner before the fine particles A, B are externally added. The sphericity S is defined by  $S = \frac{\pi \times (MXLNG)^2}{4 \times (AREA)} \times 100$ , wherein MXLNG and AREA are the absolute max. length and projected area of particles, respectively.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 5 3 8 8 1

(43) 公開日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 6 月 8 日

(51) Int. Cl. ° 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
G03G 9/08 G03G 9/08 374

372

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 3 1 8 5 4 3

(22) 出願日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 1 1 月 1 9 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 4 9 6

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

(72) 発明者 済川 健

神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリー

ンテクなかい富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 転写率が高く、廃棄トナーの量が少ない、かつ長期にわたり安定した画質が得られ、使用する画像記録装置において複雑な装置構成を必要としない静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 平均粒径がトナーよりも小さな微粒子、またはこの微粒子からなる凝集体であり、かつ下記の条件を満たす 2 種類の異なる微粒子である A 及び B を外添してなる静電荷像現像用トナー。

$S_A \geq 120$ 、 $S_B \leq 110$

$|Q_A| < |Q_B|$ 、 $|Q_A| < |Q_B|$

$S_A$  : 微粒子 A の球形化度

$S_B$  : 微粒子 B の球形化度

$Q_A$  : 微粒子 A をトナーに外添したときのトナーの帯電量 ( $\mu C/g$ )

$Q_B$  : 微粒子 B をトナーに外添したときのトナーの帯電量 ( $\mu C/g$ )

$Q_A$  : 微粒子 A をトナーに外添したときのトナーの帯電量 ( $\mu C/g$ )

球形化度 (S) は以下のように定義される。

$$S = \{ \pi \times (MXLNG)^2 \} / \{ 4 \times (AREA) \} \times 100$$

MXLNG : 微粒子の絶対最大長

AREA : 微粒子の投影面積



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径がトナーよりも小さな微粒子、または該微粒子からなる凝集体であり、かつ下記の条件を満たす 2 種類の異なる微粒子である A および B を外添してなる静電荷像現像用トナー。

【数 1】  $S_A \geq 120$ 、 $S_B \leq 110$

$|Q_A| < |Q_B|$ 、 $|Q_A| < |Q_B|$ 、 $|Q_A|$

$S_A$  : 微粒子 A の球形化度

$S_B$  : 微粒子 B の球形化度

$Q_A$  : 微粒子 A をトナーに外添したときのトナーの帯電  
量 ( $\mu C/g$ )

$Q_B$  : 微粒子 A および B を外添する前のトナーの帯電  
量 ( $\mu C/g$ )

$Q_B$  : 微粒子 B をトナーに外添したときのトナーの帯電  
量 ( $\mu C/g$ )

ここで、球形化度 ( $S$ ) は以下のように定義される。

【数 2】  $S = \{ \pi \times (MXLNG)^2 \} / \{ 4 \times (AREA) \} \times 100$

$MXLNG$  : 微粒子の絶対最大長

$AREA$  : 微粒子の投影面積

【請求項 2】 微粒子の疎水化度が 60 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 トナーの球形化度が 110 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。詳細には、電子写真記録、静電記録、イ  
オノグラフィー、磁気記録等の間接転写型記録装置に用  
いる静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境問題の観点から化石資源  
保護の重要性が認識され、プラスチック等の化石資源の  
利用削減が重要課題となっている。利用削減対策の一環  
として現在、一度使用されたプラスチック等はゴミなど  
として廃棄せず、回収しての再利用が進められている。  
しかしこの考え方は非常に重要である一方、再生するま  
でに多くの問題を抱えている。例えば、分別の問題、運  
搬エネルギーの問題、回収集積場所や管理の問題などで  
ある。間接転写型記録技術においては、記録用紙に転写  
した時に生ずる残留トナーの回収問題がこれに相当す  
る。例えば電子写真方式画像形成装置においては、潜像  
担持体表面を均一に帯電する帯電工程、帯電させられた  
潜像担持体表面を露光することで潜像を形成する露光工  
程、該静電潜像にトナーを付着させてトナー像を形成す  
る現像工程、該トナー像を転写材に転写する転写工程、  
該転写材上のトナー像を定着する定着工程、及び、前記  
転写工程で潜像担持体表面に残留したトナーを除去する  
クリーニング工程によって画像が形成される。ここで、

通常のクリーニング工程では、弾性を有するゴムブレード、もしくはブラシを潜像担持体表面に押し当てて、残留したトナーを除去し回収するようにしている。そして、回収されたトナーは回収容器に蓄えられ定期的に廃棄される。廃棄トナーの問題を回避するためには残留トナー量を極力少なくすることが重要となる。

【0003】 一方、電子写真方式を用いたカラー画像形成装置として、感光体上で形成したトナー画像を中間転写体に一度転写して、その後紙に転写、定着する方式がある。このような方式は紙の搬送が簡単である、紙搬送系をジャム用紙の除去しやすい単純な構造をとることができる、といった特長を有するが、中間転写体上でも転写残留トナーが発生するために、中間転写体を設けることによって生じる廃棄トナーの問題は解消されない。トナーの転写効率を上げる方法としては、特開昭 58-88770 公報、特開昭 58-140769 公報で記載されているように交番転写電界を印加する方法がある。このような方法ではトナーの転写率は向上はするが、像担持体に直接付着しているトナー粒子を完全に転写することはできず、転写効率を上げるという意味ではまだ不十分である。

【0004】 転写効率を上げるには像担持体に直接付着しているトナー粒子を完全に転写することが重要であり、そのためには、トナーと像担持体との間の付着力を下げることが有効である。そのような方法として、例えば、特開平 2-1870 公報、特開平 2-81053 公報、特開平 2-118671 公報、特開平 2-118672 公報、特開平 2-157766 公報に記載されているように、現像剤中にシリカ等の剥離性微粒子を含ませることで、それら微粒子をトナーと感光体の間に介在させてトナーと感光体の付着力を下げてトナーの転写効率を上げる方法がある。現像剤へ剥離性微粒子を添加してトナーの転写性を上げる方法では、トナー粒子を剥離性微粒子で均一に被覆することが要求される。しかしながら、すべてのトナーを剥離性微粒子で均一に被覆することは現実には難しく、被覆不十分なトナーの存在を皆無とするには、被覆条件、被覆材料等の検討に多大な労力をかけることが必要となる。また、すべてのトナーが剥離性微粒子で均一に被覆されたとしても、現像器内で攪拌、層厚規制等の様々なストレスを受ける間に、トナーから剥離性微粒子が遊離することである。

【0005】 したがってトナーに剥離性微粒子が均一に被覆されたままの状態を維持させるためには、ストレスのかからない現像器を検討する必要が生じる。さらに、転写以外の問題として、トナーの剥離性が高くなるために現像でトナークラウドが発生しやすくなりプリント画像のカブリや、機内汚れがでやすくなる。また、長く使用するうちに剥離性微粒子がトナー表面やキャリア表面に付着して現像剤の帯電性が低下したり、遊離した剥離性微粒子同士が凝集して塊状の塊となり、それが原因で

現像剤の流動性が低下して画像ムラを引き起こすことがある。また、トナーから剥離性微粒子が遊離して現像剤の帯電性が変化することで画像濃度が変動することがある。このような現象は、剥離性微粒子の量が多く、また、剥離性微粒子の粒径が比較的大きい場合に顕著に現れる。現像剤中の剥離性微粒子の量、または粒径が大きい場合には、トナー像中の剥離性微粒子が目に見える状態となり画質上の問題を引き起こすこともある。さらに、剥離性微粒子が多量に添加されたトナーは流動性に富むために、転写時にトナー像が転写材に接触した際にトナー像が乱されやすくなり、転写による画像乱れといった現象も生じやすくなる。

【0006】このような問題に対し、特開平 9 - 2 1 2 0 1 0 号公報には、静電潜像が形成される像担持体或いは静電潜像が形成される像担持体と中間転写体の双方の表面に微粒子層を形成し、その上にトナー層を形成することにより、トナー粒子と像担持体あるいは中間転写体との間に空隙がある状態、またはトナーと像担持体あるいは中間転写体との接触面積が小さい状態として、トナー担持体あるいは中間転写体とトナーとの間のファンデアワールス力等の非静電的な付着力を低減させ、このことにより転写率を高める方法が記載されている。この方法により上記で述べたような、現像剤へ剥離性微粒子を過剰に添加する方法である特開平 2 - 1 8 7 0 号公報、特開平 2 - 8 1 0 5 3 号公報等に記載の方法において生ずる現像剤の帯電維持性劣化や、トナーの高流動性による画像乱れといった画質に関する問題を起こさずにトナーを効率良く転写することができる。また、上記特開平 9 - 2 1 2 0 1 0 号公報の画像形成方法においては、微粒子を担持体表面から除くクリーニング装置は設けられておらず（クリーナーレスシステム）、微粒子層が像担持体上に保持されたまま次の画像形成工程に入り、微粒子供給装置からは転写時に記録用紙に転写された微粒子を補充する程度の微粒子が像担持体上に供給される。このように微粒子供給装置をクリーナーレスシステムとすることにより、付着させた微粒子を長期間像担持体上に留めておくことができ、微粒子の消費量を少なくしてトナー転写性向上効果を維持し続けることができる。また、クリーナーレスとすることで像担持体上に付着させた微粒子がクリーナによって像担持体上に強く押しつけられることがないために、微粒子の変形による転写性の低下、微粒子の像担持体への付着による像担持体の特性変化、微粒子による像担持体の磨耗、傷といった心配もなくなる。このように像担持体あるいは中間転写体の表面に微粒子の層を形成することにより転写効率はかなり向上されるが、一方で、長期間プリントする間にトナーの転写効率が低下するという問題があった。

【0007】また、この方法では、トナー像担持体の表面に微粒子層を形成するための特別な手段を必要とするものであり、装置構成の複雑化、装置コストの増大につ

ながる欠点を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは転写率が高くしたがつて、廃棄トナーの量が少なく、かつ長期にわたり安定した画質が得られ、使用する画像記録装置において複雑な装置構成を必要としない静電荷現像用トナーを提供することにある。

【0009】

10 【課題を解決するための手段】上記課題は、平均粒径がトナーよりも小さな微粒子、または該微粒子からなる凝集体であり、かつ下記の条件を満たす 2 種類の異なる微粒子である A および B を外添してなる静電荷現像用トナーを提供することにより解決される。

【数 3】  $S_A \geq 120$ 、 $S_B \leq 110$

$|Q_A| < |Q_B|$ 、 $|Q_A| < |Q_B|$ 、 $|Q_A| < |Q_B|$

$S_A$  : 微粒子 A の球形化度

$S_B$  : 微粒子 B の球形化度

20  $Q_A$  : 微粒子 A をトナーに外添したときのトナーの帯電量 ( $\mu C/g$ )

$Q_A$  : 微粒子 A および B を外添する前のトナーの帯電量 ( $\mu C/g$ )

$Q_B$  : 微粒子 B をトナーに外添したときのトナーの帯電量 ( $\mu C/g$ )

ここで、球形化度 (S) は以下のように定義される。

【数 4】  $S = \{ \pi \times (MXLNG)^2 \} / \{ 4 \times (AREA) \} \times 100$

MXLNG : 微粒子の絶対最大長

AREA : 微粒子の投影面積

30 また、本発明においては、上記のトナーにおいて微粒子の疎水化度が 60 以上であること或いは、トナーの球形化度が 110 以下であることが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明について以下に詳述する。本発明は上記のように、トナーに球形化度と帯電量の異なる 2 種の微粒子 A および B を外添することの特徴とし、このような 2 種類の微粒子を用いることによりトナー像担持体（以下、「像担持体」という。）の表面にトナーを現像する工程（以下、「現像工程」と称す。）において、像担持体とトナーとの間に生ずる非静電的な力、例えばファンデアワールス力を効率的に低減させ、安定的に高いトナーの転写率を維持することができる。球形化度と帯電量の異なる 2 種類の微粒子とは、以下の条件を満たす A および B の 2 種の微粒子をさす。

【0011】

【数 5】  $S_A \geq 120$ 、 $S_B \leq 110$

$|Q_A| < |Q_B|$ 、 $|Q_A| < |Q_B|$ 、 $|Q_A| < |Q_B|$

$S_A$  : 微粒子 A の球形化度

$S_B$  : 微粒子 B の球形化度

50  $Q_A$  : 微粒子 A をトナーに外添したときのトナーの帯電

量 ( $\mu\text{C/g}$ )

$Q_1$  : 微粒子 A および B を外添する前のトナーの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )

$Q_2$  : 微粒子 B をトナーに外添したときのトナーの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )

【数 6】  $S = \{ \pi \times (MXLNG)^2 \} / \{ 4 \times (AREA) \} \times 100$

$MXLNG$  : 微粒子の絶対最大長

$AREA$  : 微粒子の投影面積

【0012】球形化度は 100 に近づくほど真球に近づき、100 ないし 110 でほぼ真球状態の微粒子となる。なお、以下において上記 A の粒子を「帯電量が低めで不定形の微粒子」と、上記 B の粒子を「帯電量が高めで球状の微粒子」という。「帯電量が低めで不定形の微粒子」は、静電気力が小さく、接触面積は大きい、一方機械的な力を受けやすいため、トナー粒子表面から遊離しやすく、また一旦遊離したのちは粒子形が不定形で接触面積が大きいので像担持体表面に効率良く付着する。一方、「帯電量が高めで球状の微粒子」は、静電気力が大きく、球状であるために接触面積は小さいものの、機械的な力を受けにくい、トナー粒子から遊離しにくい粒子である。

【0013】本発明においては、主として「帯電量が低めで不定形の微粒子」をトナーに添加することにより、現像工程において像担持体表面上に微粒子の層が存在する状態、およびトナーにもう 1 つの異なる微粒子、すなわち「帯電量が高めで球状の微粒子」を添加することにより、トナー表面にも微粒子が存在するトナー粒子が像担持体表面に存在する状態を安定的に作って、像担持体とトナーとの結合力を下げ、安定的にトナーの転写率を高く維持するものである。トナーに外添する微粒子として、帯電量が低く不定形の微粒子だけを使用すると、微粒子は像担持体表面へ効率よく付着するが、微粒子の付着むらによる部分的なゴーストが発生し、転写性が高い状態を安定的に作りだすことができない。また、帯電量が高く球状の微粒子のみをトナー用外添剤として使用すると、前記の如くトナー粒子から微粒子が遊離せず、像担持体表面へ微粒子が付与されず転写性は向上しない。

【0014】このように本発明においては、トナーに上記の如く 2 種類の異なる微粒子を外添するだけで、現像工程における像担持体とトナーとの間の物理的付着力を下げることができるため、本発明のトナーを用いて画像を記録する装置においては、像担持体表面に微粒子を供給して像担持体とトナーとの付着力を下げる装置のように特別な微粒子供給手段を設ける必要がないか、あるいは設けるとしても簡単な構成のものを採用することができる。また、転写率が高いため残留トナーのクリーニング手段を特別に設ける必要がない。

【0015】本発明における微粒子の帯電量は、粒子が微小であるため測定することが困難である。したがっ

て、その帯電量はトナーに微粒子を外添したときのトナーの電荷量の変化から微粒子の帯電量を推定することとする。具体的には、微粒子を外添したトナーと、外添していないトナーを用意し、キャリアと混合させて現像剤とする。このときの現像剤中のトナー濃度 (TC: Toner Concentration) は 10 ~ 20 重量% とする。TC は以下のようにして求められる。

【0016】

【数 7】  $TC (\text{重量}\%) = (\text{トナー重量}) / [(\text{トナー重量}) + (\text{キャリア重量})] \times 100$

こうして調製した現像剤 3 g を、底面積  $3\text{ cm}^2$ 、高さ 3.5 cm の円筒状のガラス瓶に入れ、振幅 30 cm、一分間に 30 往復のペースで 3 分間ミキシングしてそのときのトナーの帯電量をブローオフ法で測定する。

$Q_1$  : 微粒子 A をトナーに外添したときのトナーの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )

$Q_2$  : 微粒子 A および B を外添する前のトナーの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )

$Q_3$  : 微粒子 B をトナーに外添したときのトナーの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )

ここで、 $|Q_1| < |Q_2|$ 、 $|Q_2| < |Q_3|$  となれば、A は帯電量の低い微粒子、B は帯電量の高い微粒子といえることができる。

【0017】本発明においては、像担持体に微粒子を付着させた状態で潜像形成を行うことから、これら微粒子が遮光効果を有することは望ましくない。微粒子の遮光効果については、要求される画質をもとに、その付着量、付着状態から決まるものではあるが、微粒子そのものが出来るだけ遮光効果の低いものが好ましく、色合いとしては透明、あるいは薄色であり、粒径はトナー粒径以下の粒径の微粒子が使用される。このような微粒子はトナー像に付着、もしくはトナー像に混ざり込みトナー像とともに転写されることがあることからトナー像を乱したり、定着後のトナー画像の色ムラや抜け等を起こさないことが重要である。そのようなことから本発明では、少なくともトナー粒径以下の粒径の微粒子が使用される。細線や網点の再現性を考慮すると微粒子の粒径はより小さい方が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$  以下の粒径の微粒子を使用することが望まれる。さらに、粒径が  $500\text{ nm}$  を超えるような微粒子になると、トナーから遊離しやすく、トナー像担持体上に付着してもすぐにとれてしまうために所望の効果が得られないことがある。また、粒径が  $10\text{ nm}$  未満の小径の微粒子になると、トナー表面の微少な凹凸に埋まり込み所望の効果が得られないことがある。このようなことから総合的に判断して、本発明では、平均粒径が  $10\text{ nm}$  以上、 $500\text{ nm}$  の微粒子が用いられる。

【0018】本発明では球形化度の異なる微粒子を使用するが、本発明では球形化度を以下のように定義する。

【数 8】  $S = \{ \pi \times (MXLNG)^2 \} / \{ 4 \times (AR$

E A) } \times 100

M X L N G : 微粒子の絶対最大長

A R E A : 微粒子の投影面積

実際には、例えばトナーを F E - S E M で無作為にサンプリングし、その画像情報を画像解析装置（ルーゼックス：ニコレ社製）で解析し上記の式より導出された数値を球形化度とする。

【0019】微粒子の材料としては、具体的には、酸化チタン、アルミナ、シリカ、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化クロム、ベンガラ等の無機微粉末や、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機微粉末が挙げられる。高温度下での使用を考慮するとこれら微粒子は吸湿性が少ないことが望ましく、特に、酸化チタン、アルミナ、シリカ等の吸湿性を有する無機微粉末の場合は、疎水化処理を施したものが用いられる。これら無機微粉末の疎水化処理は、例えば、ジアルキルジハロゲン化シラン、トリアルキルハロゲン化シラン、アルキルトリハロゲン化シラン等のシランカップリング剤やジメチルシリコンオイル等の疎水化処理剤と上記微粉末とを高温度下で反応させて行うことができる。これら、トナー表面に付着させる微粒子は、疎水化度が 60 以上の疎水性の高い微粒子を使用することが好ましい。

【0020】疎水化度の定義について述べる。疎水化度の測定は、水 50 c c に微粒子を 0.2 g 加え、スターラーで攪拌後、メタノールで滴定し、微粒子が全て溶媒に懸濁したときのメタノール滴定量を T c c とする。このときの疎水化度 (M) は

【数 9】疎水化度 (M) =  $[T / (50 + T)] \times 100$  (v o l. %) で表せる。

本発明においては、上記の 2 種類の微粒子 A 及び B は同一の材料でもまた異なる材料を用いてもよい。これら微粒子を使用するにあたって、画質上特に前述の遮光効果を考慮する必要があるならば、有機微粉末では透明性に優れたポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレートの等のアクリル系の微粉末が望ましい。また、無機微粉末ではシリカが遮光効果の低い点で望ましい。また、これら微粒子が、使用されるうちに像担持体上にフィルム状となって付着してしまうような、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等のフィルミングを起こしやすい材料は、当然トナーに対してもフィルミングを起こしやすくトナーに対する付着力も強くなる。従って、このようなフィルミングを起こしやすい材料の微粉末を像担持体上に付着させた場合には、長期にわたり安定してトナーの転写効率を上げる効果は得られない。

【0021】本発明において、上記の 2 種類の微粒子、即ち「帯電量が低めで不定形の微粒子」と、「帯電量が高めで球状の微粒子」は、例えば微粒子の材料自体、微粒子の粒径、微粒子の形状、或いは微粒子の表面処理例えば疎水化処理等が様々異なる公知の材料から適宜選択することにより容易に得られ、或いは公知の技術に基づき容易に作製することが可能である。

【0022】「帯電量が低めで不定形の微粒子」と「帯電量が高めで球状の微粒子」の使用割合は、被覆率として 30 ~ 70 : 70 : 30、好ましくは 40 ~ 60 : 60 ~ 40 である。また、トナーに対する「帯電量が低めで不定形の微粒子」と「帯電量が高めで球状の微粒子」の添加割合は、被覆率として 60 ~ 100 であり、好ましくは 70 ~ 100 の範囲である。尚、被覆率は下記のようにして求める。被覆率を f (%)、着色粒子の平均粒径を d t (m)、微粒子の平均粒径を d a (m)、着色粒子の比重を  $\rho t$ 、微粒子の比重を  $\rho a$ 、微粒子重量を W a (K g)、着色粒子重量を W t (K g) とした場合、

【数 10】 $f (\%) = [\sqrt{3 \times d t \times \rho t \times W a}] / [2 \pi \times d a \times \rho a \times W t] \times 100$

の計算で求められる。

【0023】次に、トナーについて述べる。トナーとしては、トナー材料を混練、粉碎、分級してなる混練粉碎型トナーや、あるいは、ビニル基を有する反応性モノマーを用いて懸濁重合や乳化重合によって得られる重合トナーや、あるいは、上記バインダー樹脂と着色剤を有機溶剤中に溶解させ、それを水中に分散させて造粒する溶解懸濁トナーを用いることができる。転写性から見てこれらトナーの形状は球形である方がより優れた転写性が期待でき、その意味では重合トナーや溶解懸濁トナー、あるいは、混練粉碎型トナーを熱風処理してなる球形化トナーが望ましい。

【0024】球形化の指標としては、微粒子と同じく球形化度を使用した。トナーを F E - S E M で無作為にサンプリングし、その画像情報を画像解析装置（ルーゼックス：ニコレ社製）解析し以下の式より導出された数値を球形化度として用いた。

【数 11】 $S = \{ \pi \times (M X L N G)^2 \} / \{ 4 \times (A R E A) \} \times 100$

M X L N G : 微粒子の絶対最大長

A R E A : 微粒子の投影面積

球形化度は 100 に近づくほど真球に近づき、100 ~ 110 でほぼ真球状態のトナーであるといえる。このような真球状態のトナーは、感光体、あるいは、中間転写体との接触面積が少ないために、球形化度が 130 前後の通常の不定形のトナーに比べると安定した高転写性を得ることができる。また、メカニズムは定かではないが球形に近い方が微粒子の遊離性が高い。従って、本発明で用いるトナーとしては、球形化度が 100 ~ 110 の

真球状のトナーが望ましい。

【 0 0 2 5 】 トナー粒子の粒径は画質に大きな影響を与え、粒径が大きくなるほど画像は粗くなる。平均粒径が  $20\mu\text{m}$  程度のトナーでも実用上問題はないが、細線の解像力の点からは、平均粒径  $10\mu\text{m}$  以下のトナーであることが望ましい。しかしながら、トナー径が小さくなるとトナーとキャリアの間に作用する物理的付着力が支配的となり現像性が低下する。また、トナー径が小さくなるとトナーの凝集もおこりやすく取扱いの問題が生じる。このような点から本発明で用いるトナーは、好ましくは平均粒径  $5\mu\text{m}$  以上、 $10\mu\text{m}$  以下のものが用いられる。

【 0 0 2 6 】 トナー用の主バインダ樹脂としては以下のものが使用される。例えば、ポリスチレン、スチレンープロピレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー塩化ビニル共重合体、スチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等があり、必要に応じて単体、または、複数のバインダ樹脂が混合されて用いられる。ヒートロール定着時にロールとの離型性を高めトナーオフセットを防止する意味から、エチレン、プロピレン等のオレフィン系単独または共重合体、カルナバワックス等のワックス成分を加えてもよい。この際、ワックス成分の添加量としてはトナーに対して  $0.5$  重量%以上、 $10$  重量%以下が望ましい。添加量がこれより少ないとワックス成分の効果が出ない。また、添加量がこれより多いと熱によりトナーが変形しやすくなり現像剤の帯電性が変化して安定した画像濃度が得られなくなる。

【 0 0 2 7 】 また、トナーの力学的強度を強くしたり、ヒートロール定着時にトナーの凝集力を高めトナーオフセットを防止する意味から、重量平均分子量  $100,000$  以上の高分子量ポリマや、架橋ポリマを含有させてもよい。これら、高分子量ポリマや、架橋ポリマの含有量については、トナーに対して  $60$  重量%以下が望ましい。含有量がこれより多いと定着時にトナーが良好に溶融定着せず定着不良が問題となる。トナーの着色剤については、黒色系としてはカーボンブラック、ニグロシン、黒鉛等が用いられる。有彩色系としては、イエロー、またはオレンジ顔料として、C.I.ピグメントオレンジ31、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー174 等が挙げられる。マジェンタ、またはレッド顔料としてC.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド53:1、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド139、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.

I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド222 等が挙げられる。サイアン、またはグリーン顔料としてC.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー60等が挙げられる。その他公知の着色剤が適宜用いられる。

【 0 0 2 8 】 また、これらトナー着色剤の含有量は、トナーに対し  $0.5$  重量%以上、 $20$  重量%以下であることが望ましい。 $0.5$  重量%未満では、発色性が十分でなく鮮明な画質が得られなくなる。 $20$  重量%を越えるとトナー中での着色剤の分散不良による画質の濃度むらが生じる。さらに、トナーに磁性を持たせるために磁性体微粉末を含ませてもよい。

【 0 0 2 9 】 本発明のトナーは、一成分現像剤あるいは二成分現像剤に用いられる。二成分現像剤として用いる場合には、キャリアと混合して使用される。キャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属粒子よりなる磁性体粒子キャリアと、磁性体微粉末をポリマに混合してなるポリマキャリアがあるが、本発明ではいずれを用いてもよい。ポリマキャリアは磁性体粒子キャリアに比べて一般に磁化が低いために、柔らかく密度の高い磁気ブラシを形成することができ高画質画像を得ることが出来る。また、静電潜像担持体上に付着した場合に、静電潜像担持体表面を傷つけるおそれもないという利点がある。さらに、キャリアの比重も小さいためにキャリアの質量も小さく、現像器内で現像剤がミキシングされる際にトナーに対するストレスが小さく寿命の長い現像剤を提供できるという長所がある。一方、磁性体粒子キャリアはキャリアの比重が大きいためキャリアの質量も大きく、現像器内で現像剤がミキシングされる際にトナーに対するストレスが大きくなるが、反面現像剤の帯電の立ち上がりが早いという利点がある。要求される性能によってキャリアを使い分ければよい。キャリアの粒子径については、粒子径は小さいほど磁気ブラシは密になる。平均粒径が  $60\mu\text{m}$  以下になるとその効果が現れ始める。しかし、平均粒径が  $35\mu\text{m}$  未満となるような粒子径が小さいキャリアになると、キャリアの磁氣的拘束力が弱まるために潜像担持体上へのキャリア付着が発生する。これらのことから、キャリア粒子径は平均粒径が  $35\mu\text{m}$   $60\mu\text{m}$  以下が望ましい。トナーとキャリアを混合して現像剤としたときのトナーの電荷量であるが、電荷量が高すぎるとトナーのキャリアに対する付着力が高くなりすぎて、今度はトナーが現像されない、或いは、転写されないといった現象が発生する。電荷量が低すぎるとトナーのキャリアに対する付着力が弱くなりすぎて遊離トナーによるトナークラウドが発生し、プリントにおけるカブリが問題となる。トナーの現像性、転写性の観点から現像剤中のトナーの電荷量を規定するならば、絶対値で  $5 \sim 50\mu\text{C/g}$ 、好ましく

は、 $10 \sim 40 \mu\text{C/g}$  の範囲にあることが望ましい。

【0030】次に、本発明のトナーを用いて画像記録を行う装置について説明する。このような装置の一例の概略図を図1に示す。図中1はOPC感光体（静電潜像担持体）、2は帯電器、3は露光装置（LED）、4は現像器、5は現像ロール、6は転写前処理器、7は転写器、8はクリーナ、9は徐電器、10は転写材搬入口、11は転写材搬送部材をそれぞれ表す。本発明のトナーは1つの感光体に対し、色の異なる複数の現像器を備え、これを1色づつ作動させ、順次記録紙上に転写して色を重ねるカラーのシステム、記録紙の代わりに中間体に転写する方式でも適用可能である。更に、色毎に複数の感光体を設け、順次転写するいわゆるタンデム方式でも同様であるし、現像を複数色感光体上で重ね、これを記録紙上に一括して転写するカラー方式においても適用可能である。

【0031】なお、本発明のトナーを用いて画像形成を行う場合、トナー像担持体上に微粒子を付着させて画像形成を行うことになるから、トナーの転写率が高くなり残留トナーの量も減ることになり、通常使用されているブレードクリーニングのような、強制的なクリーニングを作用させる必要がない。従って、一旦供給された微粒子が長く像担持体上に留まることになるために、微粒子供給による転写性の維持性はさらに高まる。現像器をクリーナと兼用するような方式では、現像器からの微粒子付与効果が得られることから一層このような転写性維持効果が高まる。以上は、カールソンプロセスに基づく電子写真記録方式で作用の説明を行ったが、チャージレス方式、背面露光方式、等記録紙に転写を行う間接記録方式であれば適用可能である。一方、いわゆる静電気録方式やイオノグラフィ方式等、感光体の代わりに誘電体を使用して、静電潜像を直接書き込み、これを現像して転写する場合にも有効である。

【0032】

【実施例】以下、実施例について説明する  
実施例 1

以下に記載するように現像剤を調製し、本発明のトナーを使用する現像剤の画像特性を図1に示す実験装置を用いて調べた。

<キャリアの調製>スチレン-アクリル共重合体（数平均分子量：23,000、重量平均分子量：98,000、 $T_g = 78^\circ\text{C}$ ）30重量%、カーボンブラック（塩

基性カーボンブラック： $pH = 8.5$ ）3重量%、粒状マグネタイト（最大磁化 $80 \text{ emu/g}$ 、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ ）67重量%を混練、粉碎、分級して平均粒径 $45 \mu\text{m}$ のキャリアを作製した。キャリアの比重は2.2であった。平均粒径はマイクロトラック（日機装社製）で測定した値である。帯電極性は正極性である。電気抵抗値は $10^{11} \Omega\text{cm}$ であった。

【0033】<トナーの調製>ポリエステル（数平均分子量4,300、重量平均分子量9,800、 $T_g = 58^\circ\text{C}$ ）94重量%、シアニンブルー4938（大日精化）6重量%を混練粉碎し、その後、高温熱風処理することで、平均粒径 $7 \mu\text{m}$ で球形化度110の着色粒子とした。平均粒径はコールターカウンタ（コールター社製）で測定した値である。次に、平均粒径 $50 \text{ nm}$ 、球形化度120と110のシリカ微粒子（疎水化度60）と酸化チタン微粒子を揃え、これらをそれぞれ、球形化度、帯電性の異なる微粒子とした。前述の着色粒子に対し、これらの微粒子を外添してトナーとした。微粒子の着色粒子に対する被覆率は80%としている。被覆率 $f$ （%）は、着色粒子の平均粒径を $d_t$ （m）、微粒子の平均粒径を $d_a$ （m）、着色粒子の比重を $\rho_t$ 、微粒子の比重を $\rho_a$ 、微粒子重量を $W_a$ （Kg）、着色粒子重量を $W_t$ （Kg）とした場合、

$$\text{【数12】 } f(\%) = \left[ \sqrt{3 \times d_t \times \rho_t \times W_a} \right] / \left[ 2 \pi \times d_a \times \rho_a \times W_t \right] \times 100$$

の計算で求められる。着色粒子の比重は1.1、シリカ微粒子の比重は2.2、酸化チタン微粒子の比重は4.5であった。

【0034】<現像剤の調製>これら、トナーとキャリアを混合させてサンプル現像剤とした。このときの現像剤中のトナー濃度（TC:Toner Concentration）は10重量%であった。こうして調製した現像剤3gを、底面積 $3 \text{ cm}^2$ 、高さ3.5cmの円筒状のガラス瓶に入れ、振幅30cm、1分間に30往復のペースで3分間ミキシングしてそのときのトナーの帯電量をブローオフ法で測定した。なお、これら微粒子を外添する前の着色粒子をこれらトナーと同様にキャリアと混合して帯電量を測定したところ $-16 \mu\text{C/g}$ であった。材質と球形化度のそれぞれ異なる4種類の微粒子の帯電量を表1に示す。

【0035】表1

【表1】

10

20

30

40



13

14

		外添微粒子	
		酸化チタン	シリカ
球形化度	110	-12 $\mu$ C/g =微粒子A	-20 $\mu$ C/g =微粒子B
	120	-13 $\mu$ C/g =微粒子C	-22 $\mu$ C/g =微粒子D

【0036】表1より4種類の微粒子であるA、B、CおよびDは以下のような微粒子であるといえる。

微粒子A 球形化度：110、帯電量：低

微粒子B 球形化度：110、帯電量：高

微粒子C 球形化度：120、帯電量：低

微粒子D 球形化度：120、帯電量：高

上記結果をもとに着色粒子に対して上記微粒子の組み合

(実験条件)

感光体	OPC (φ84)
ROS	LED (400 dpi)
プロセス速度	160 mm/S
帯電器	帯電ロール (カーボンブラック分散型ABS) 外径10 mm、抵抗値10 <sup>1</sup> Ω・cm
潜像電位	背景部=-550 v、画像部=-150 v
現像ロール	マグネット固定、スリーブ回転方式 マグネット磁束密度=500 G (スリーブ上) マグネット着磁=32 極対称着磁 スリーブ径=φ25 スリーブ回転速度=300 mm/S
感光体と現像ロールの間隔	0.5 mm
現像剤層厚	0.5 mm
現像バイアス	DC成分=-500 V AC成分=1.5 kV <sub>rms</sub> (8kHz)
転写条件	コロトロン転写 (ワイヤ径=85 μm 転写電圧=+5.0 kV ×:ゴーストが顕著に発生する。

以下に、結果を表2に示す。

【0038】表2

【表2】

	微粒子A	微粒子B	微粒子C	微粒子D
微粒子A	△	△	△	△
微粒子B	-	×	○	×
微粒子C	-	-	△	×
微粒子D	-	-	-	×

【0039】ここで、ゴーストの発生度合いを以下のよう  
な基準で評価した。

○:ゴースト発生なし。

△:初期的には問題がないが、経時でゴーストが問題と  
なる。

わせを変えたトナーとキャリアを混合したトナー濃度1  
0重量%の現像剤で1万枚の連続プリントテストを行い  
転写残留トナーによるゴーストの発生状況を調べた。微  
粒子のトナーに対する被覆率はそれぞれ40%、両者あ  
わせて80%になるよう調製してある。

【0037】使用した装置は図1に示されるタイプのも  
のであり、実験条件の詳細は下記の通りである。

40 このときの微粒子の状態は、球形で帯電量が低い微粒子  
では、トナーからの遊離が激しく、微粒子Aでは約10  
00枚で現像剤中のトナー表面からほぼ全量が遊離して  
いることがトナーをSEM観察により判明した。従っ  
て、微粒子Aでは初期には高い転写効率が得られるが、  
経時的に微粒子の遊離によりトナーそのものの付着力が  
上り転写効率が低下することになる。帯電量が高い粒子  
B及びDでは、トナーからの微粒子の遊離が起りにく  
い。特に不定形粒子でありかつ帯電量の高いものについ  
ては著しい。これらの粒子B及びDでは遊離が起らな  
いため担持体への微粒子付与効果は認められなかった。  
これらに対し、不定形で、帯電の低い微粒子Cでは微粒  
子の遊離が緩やかに起こり、感光体への微粒子付与効果  
50 の維持性にすぐれることが分かった。しかし、それだけ

では感光体表面への微粒子の付着むらによる部分的なゴーストが発生するため、トナー表面にも常に微粒子が存在するよう帯電量の高い微粒子を混在させておくことが必要で、トナーからの微粒子の遊離が起こりにくい球形で帯電量が高い微粒子Bを組み合わせる事で径時安定性に優れた転写効率を得ることができることが分かった。

#### 【 0 0 4 0 】 実施例 2

実施例 1 で用いた混練粉砕型の着色粒子に変え、溶解懸濁法による球形の着色粒子で実験してみた。

【 0 0 4 1 】 < 顔料分散液の調製 > ビスフェノール A プロピレンオキシド付加物、ビスフェノール A エチレンオキシド付加物およびコハク酸誘導体からなるポリエステル樹脂 ( T g = 6 6 ° C , T m = 1 0 5 ° C ) 2 0 部、フタロシアニン顔料 2 0 部、及び酢酸エチル 2 0 0 部をサンドミルに入れ 3 時間分散後ビーズを取り除き顔料分散液を得た。

【 0 0 4 2 】 < ワックス分散物の調製 > 融点 8 9 ° C , 1 0 0 ° C における粘度 1 5 . 0 m P a . s 、酸価 0 . 5 m g / g のパラフィンワックス ( 日本精蠟社製 HNP0190 ) 1 5 部を 8 5 部の酢酸エチル中に添加し攪拌装置付き耐圧容器に充填し 1 0 0 ° C に加温し高剪断攪拌後、冷却してワックス分散物を得た。

【 0 0 4 3 】 < 着色粒子の調製 > 顔料分散液 1 5 部、ワックス分散物 1 0 部、酢酸エチル 1 0 部さらに顔料分散液調整時に使用したポリエステルを 2 8 部を混合攪拌し、油性相を調整した。カルボキシメチルセルロースナトリウム ( セロゲン BS-H 第一工業製薬 ( 株 ) ) 2 % 水溶液を水性相とした。分散安定剤として炭酸カルシウム ( ルミナス : 丸尾カルシウム ( 株 ) ) を水性相に 5 % となるように加えた。油性相を水性相に入れ攪拌し、微粒子化しその後加温により油性相中の溶媒を除去した。さらに炉過、乾燥を行った。平均粒子径 7 . 5 μ m の球状の着色粒子を得た。球形化度は 1 0 3 であった。この着色粒子に対して実施例 1 と同じ条件で転写性の違い、

即ち、ゴーストの出方の違いを調べた。結果は実施例 1 と同様であった。ただし、ゴーストの発生レベルは実施例 1 に比べて軽微であり、トナー球形化による転写性向上効果が出たものと考えられる。

#### 【 0 0 4 4 】

【 発明の効果 】 上記のごとく、本発明はトナーに球形化度と帯電量の異なる 2 種類の微粒子を外添したことにより、現像工程において像担持体表面上に微粒子の層が存在する状態、およびトナー表面にも微粒子が存在するトナー粒子が像担持体表面に存在する状態を安定的に作って、像担持体とトナーとの結合力を下げ、安定的にトナーの転写率を高く維持することができ、残留トナーの量を減らすことができる。また、このようなトナーを用いて画像を記録する装置においては、像担持体表面に微粒子を供給して像担持体とトナーとの付着力を下げる装置のように、特別な微粒子供給手段を設ける必要がないか、あるいは設けるとしても簡単な構成のものを採用することができる。また、転写率が高いため残留トナーのクリーニング手段を特別に設ける必要がない。

#### 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明のトナーを用いて画像形成するための装置の一例の概略図。

#### 【 符号の説明 】

- 1 …… O P C 感光体 ( 静電潜像担持体 )
- 2 …… 帯電器
- 3 …… 露光装置 ( L E D )
- 4 …… 現像器
- 5 …… 現像ロール
- 6 …… 転写前処理器
- 7 …… 転写器
- 8 …… クリーナ
- 9 …… 除電器
- 10 …… 転写材搬入口
- 11 …… 転写材搬送部材

【 図 1 】

